

EP00/6035

10/009161

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 15 AUG 2000

WIPO

PCT

4

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

11/61

Aktenzeichen: 199 30 060.7

Anmeldetag: 30. Juni 1999

Anmelder/Inhaber: BASF Coatings AG,
Münster, West/DE

Bezeichnung: Elektrotacklackbad mit wasserlöslichem
Polyvinylalkohol(co)polymeren

IPC: C 25 D 13/06

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Juli 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Agurks

Elektrotauchlackbad mit wasserlöslichem Polyvinylalkohol(co)polymeren

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft eine neue Verwendung von wasserlöslichen Polyvinylalkohol(co)polymeren, ein Polyvinylalkohol(co)polymere enthaltendes Elektrotauchlackbad sowie unter deren Verwendung hergestellte beschichtete Substrate.

Die Elektrotauchlackierung ist ein hinreichend bekanntes Verfahren zur Beschichtung der Oberfläche elektrisch leitender Gegenstände (vergleiche dazu beispielsweise: Glasurit Handbuch Lacke und Farben, Curt R. Vincentz Verlag, Hannover, 1984, Seiten 374 bis 384 und Seiten 457 bis 462, sowie DE-A-35 18 732, DE-A-35 18 770, EP-A-0 040 090, EP-A-0 012 463, EP-A-0 259 181, EP-A-0 433 783 und EP-A-0 262 069). Das Verfahren wird zur Beschichtung von Objekten aus Metall, insbesondere zur Grundierung von
15 Automobilkarosserien, oder auch zur Beschichtung leitfähiger Kunststoffe eingesetzt.

Die bei der Elektrotauchlackierung verwendeten Lacke enthalten als Bindemittel in der Regel aminogruppen- oder carboxylgruppenhaltige Kunstharze, wobei durch die Neutralisation der Amino- oder Carboxylgruppen eine Wasserdispersierbarkeit erzielt wird. Spezielle
20 Anreibharze und gegebenenfalls weitere nicht wasserdispersierbare Bestandteile wie Polymere, Weichmacher, Pigmente, Füllstoffe, Additive und Hilfsstoffe können weitere Bestandteile der Elektrotauchlacke sein. Die in den Elektrotauchlacken eingesetzten Vernetzungsmittel sind entweder nicht wasserdispersierbar oder können wasserdispersierbar sein, wobei die Elektrotauchlacke fremdvernetzend, oder auch selbstvernetzend oder unter
25 Kondensation härtbar sind.

Durch Modifikation der Bindemittel, Auswahl der Vernetzer und Variation der Zusammensetzung der Bestandteile des Elektrotauchlacks werden die Eigenschaften der Lackierung, wie z.B. Korrosionsschutz, Haftung und Verlauf beeinflusst. So sind insbesondere Elektrotauchlacke bekannt, bei denen durch Zusatz von Polymer-Mikroteilchen oder
30 suspendierten bzw. eindispersierten Polymerpulvern der Korrosionsschutz, speziell an Kanten, der Verlauf günstig beeinflusst werden soll.

09.06.1999

So wird in der EP-A-0 259 181 empfohlen, die an Kanten des lackierten Substrats zu beobachtende erhöhte Anfälligkeit gegenüber Korrosion aufgrund einer unzureichend dicken Lackschicht durch Zusatz von Polymer-Mikrogelen zu beheben, wobei z.B.
5 Poly(meth)acrylat-Copolymerisate in Kombination mit ethylenisch ungesättigten Vinylverbindungen Bestandteil solcher Mikrogele sein können.

Nachträglich zusetzbare Mikrogel-Dispersionen auf Basis von Epoxy-Amin-Addukten zeichnen sich durch ihre gute Verträglichkeit und hohe Wirksamkeit als Kantenschutz-Additive aus, wie in EP 0626 000 beschrieben.

In DE-B-26 50 611, EP-A-0 052 831, DE-A-39 40 782, EP-A-0 433 783, SU-A-436890, JP-A-53094346, JP-A-79028410 und JP-A-0624820 werden Elektrotauchlack-Beschichtungsmittel mit suspendierbaren oder eindispersierbaren Kunststoffpulvern
15 beschrieben, welche überwiegend frei von ionischen Gruppen sind, gegebenenfalls beim Einbrennen schmelzen können, unvernetzt oder vernetzt sind, wobei die Beschichtungsmittel zusätzlich die für Elektrotauchlackierungen typischen wasserdispersierbaren Kunstharze enthalten. Die Teilchengrößen solcher Kunststoffpulver können hierbei deutlich die Teilchengrößen der wasserdispersierbaren Kunstharze bekannter Elektrotauchlacke
20 überschreiten: der durchschnittliche Teilchendurchmesser in der JP-A-0624820 liegt bei 1 bis 50 Mikrometer, in der DE-A-39 40 782 bzw. EP-A-0 433 783 bei 0,1 bis 100 Mikrometer.

Der Zusatz der in den EP-A-0 259 181, DE-B-26 50 611, EP-A-0 052 831, EP-A-0 433 783, SU-A-436890, JP-A-53094346, JP-A-79028410 und JP-A-0624820 beschriebenen
25 Polymerteilchen zu wässrigen Elektrotauchlacken führt in manchen Fällen zu Verbesserung der Kantenabdeckung. Dahingegen ist der Korrosionsschutz der abgeschiedenen Elektrotauchlackfilme, speziell an den Kanten, trotz der verbesserten Kantenabdeckung unzureichend.

30 Nachteilige Nebeneffekte der Zugabe von Kunststoffpulver sind eine Verschlechterung des Umgriffs der Elektrotauchlacke, der Haftung zum Substrat und/oder zu nachfolgenden

Beschichtungen, wie überlackierte Lackschichten oder PVC-Unterbodenschutz, Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften, wie Flexibilität, Dehnbarkeit, Bruch- und Schlagfestigkeit, schlechtere Fließeigenschaften und eine drastische Verschlechterung des Verlaufs.

5

Ein weiterhin wesentlicher Nachteil der in den Patentschriften EP-A-0 259 181, DE-B-26 50 611, EP-A-0 052 831, EP-A-0 433 783, SU-A-436890, JP-A-53094346, JP-A-79028410, JP-A-0624820, SU-A-661637, SU-A-998592 und SU-A-310952 beschriebenen wäßrigen und nicht-wäßrigen Formulierungen ist die mangelhafte Stabilität der Lacke, die zur Sedimentation neigen. Dabei kann es in wäßrigen Elektrotauchlacken zur massiven Belegung der Ultrafiltrationsmembran mit grobteiligen Kunststoffteilchen kommen.

Die Stabilitätsnachteile der Lacke werden behoben, indem Copolymerisate mit Vinylacetal-, Vinylalkohol- und Ethyleneinheiten direkt in die Harze eingebunden werden, bsw. durch
15 Pfropfreaktion, wie in DE 196 18 379 beschrieben.

Dabei ist ein Anteil über 10 Gew.-% von Polymerharz notwendig, um eine ausreichende Kantenabdeckung zu erzielen.

Die Einarbeitung von Kunststoffpulver oder Mikrogelen erfordert Anteile im Prozentmaßstab, wobei der Verlauf z.T. drastisch verschlechtert wird.

20

Wesentlich wirkungsvoller, auch bei geringen Konzentrationen wie 500 ppm, im Elektrotauchlack sind wasserlösliche Celluloseether, wie Hydroxyethylcellulose, (EP 0640 700). Die Wirksamkeit ist aber nicht von Dauer, da ein Abbau des Polymeren stattfindet.

25 Polyvinylalkohole werden mannigfaltig in Lacken eingesetzt, insbesondere als Suspensionsstabilisatoren bei der Polymerisation von Vinylmonomeren. Während der Einsatz von Polyvinylalkoholen als Komplexbildner und Suspensionsstabilisator in der Vorbehandlung von Eisen-, Stahl, Zink- und Aluminiumblechen in Kombination mit Chromaten bzw. Flourverbindungen bekannt ist (J 73008702, WO 9627034), insbesondere die
30 elektrophoretische Abscheidung von Metallsuspensionen, wie Aluminium (SU 738334, J-A-111201), Metalloxid-Suspensionen, wie bsw. Chromium-, Aluminium-, Titanium- und

Zirkoniumoxid (J-A-111201, SU 493817), Metallsalz-Suspensionen, wie Blei-, Zink- oder Kupfersalzen (SU 436890, SU 511392, SU 054452, WO 9208168), sowie direkter Abscheidung von Metallen, wie Blei (SU 321265), beschränkt sich der direkte Einsatz in Elektrotauchlacken auf eine nachträgliche Behandlung des abgeschiedenen Films durch
5 Kontakt mit einer wäßrigen Polyvinylalkohol-Lösung und anschließender Einbrennung. Durch diese nachträgliche Behandlung wird ein mattierender Effekt (JP 56044799) erzielt, bzw. Oberflächendefekte, wie Krater, verringert (DE 4303787).

Demgegenüber liegt der Erfindung das technische Problem zugrunde, ein Elektrotauchlackbad anzugeben, welches Überzüge ergibt, die allen Anforderungen hinsichtlich Kantenschutz und Kontaminationsfestigkeit, insbesondere gegenüber Ölen, genügen und gleichzeitig mit wenig Aufwand herstellbar und langzeitstabil sind.

Zur Lösung dieses technischen Problems lehrt die Erfindung die Verwendung eines
15 wasserlöslichen Polyvinylalkohol(co)polymers oder einer Mischung von Polyvinylalkohol(co)polymeren als Additiv in wäßrigen Elektrotauchlackbädern.

Wäßrige Elektrotauchlackbäder enthalten nur wenig oder gar keine organischen Lösungsmittel.

20

Der Ausdruck wasserlöslich meint einen echten Lösungsvorgang in Wasser und nicht eine Dispersion von partikulären Einheiten auf supermolekularer Ebene. Vorzugsweise wird das Polyvinylalkohol(co)polymer in wäßriger Lösung als Additiv zubereitet, ggf. mit üblichen Lackzusatzstoffen, und die wäßrige Lösung dem Elektrotauchlackbad zugegeben. Der
25 Ausdruck „Additiv“ definiert, daß das Polyvinylalkohol(co)polymer als molekular selbstständige Einheit im Elektrotauchlackbad vorliegt und insbesondere nicht reaktiv in ein Bindemittel, Harz oder dergleichen eingebunden ist. Diese Definition schließt selbstverständlich nicht aus, daß das Polyvinylalkohol(co)polymer im einem abgeschiedenen Überzug reaktiv in die weiteren Bestandteile des abgeschiedenen Überzuges eingebunden
30 wird.

09.06.1999

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff Polyvinylalkohol(co)polymer ein statistisches Copolymer oder Blockcopolymer, welches Polymerbausteine der allgemeinen Formel I enthält, oder ein Homopolymer, welches aus Polymerbausteinen der allgemeinen Formel I besteht, wobei erfindungsgemäß die Polyvinylalkoholcopolymeren von Vorteil sind,
5 um deshalb bevorzugt angewandt werden.



In den erfindungsgemäß zu verwendenden Polyvinylalkohol(co)polymeren können die Polymerbausteine I Kopf-Kopf- oder Kopf-Schwanz-verknüpft sein. Vorteilhafterweise sind die Polymerbausteine I in weitaus überwiegendem Maße Kopf-Schwanz-verknüpft.

In der allgemeinen Formel I steht die Variable R^1 für Wasserstoffatome oder für substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-,
15 , Cycloalkylaryl- Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste.

Beispiele geeigneter Alkylreste sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Amyl, Hexyl oder 2-Ethylhexyl.

20 Beispiele geeigneter Cycloalkylreste sind Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

Beispiele geeigneter Alkylcycloalkylreste sind Methylencyclohexan, Ethylencyclohexan oder Propan-1,3-diyl-cyclohexan.

25 Beispiele geeigneter Cycloalkylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylcyclohex-1-yl.

Beispiele geeigneter Arylreste sind Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl.

30 Beispiele geeigneter Alkylarylreste sind Benzyl-, Ethylen- oder Propan-1,3-diyl-benzol.

Beispiele geeigneter Cycloalkylarylreste sind 2-, 3-, oder 4-Phenylcyclohex-1-yl.

Beispiele geeigneter Arylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -
5 Butylphen-1-yl.

Beispiele geeigneter Arylcycloalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Cyclohexylphen-1-yl.

Die vorstehend beschriebenen Reste R^1 können substituiert sein. Hierzu können elektronenziehende oder elektronenschiebende Atome oder organische Reste verwendet werden.

Beispiele geeigneter Substituenten sind Halogenatome, insbesondere Chlor und Fluor, Nitrilgruppen, Nitrogruppen, partiell oder vollständig halogenierte, insbesondere chlorierte
15 und/oder fluorierte, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl- Arylalkyl- und Arylcycloalkylreste, inclusive der vorstehend beispielhaft genannten, insbesondere tert.-Butyl; Aryloxy-, Alkyloxy- und Cycloalkyloxyreste, insbesondere Phenoxy, Naphthoxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butyloxy oder Cyclohexyloxy; Arylthio-, Alkylthio- und Cycloalkylthioester, insbesondere Phenylthio, Naphthylthio,
20 Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Butylthio oder Cyclohexylthio; Hydroxylgruppen; und/oder primäre, sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen, insbesondere Amino, N-Methylamino, N-Ethylamino, N-Propylamino, N-Phenylamino, N-Cyclohexylamino, N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, N,N-Dipropylamino, N,N-Diphenylamino, N,N-Dicyclohexylamino, N-Cyclohexyl-N-methylamino oder N-Ethyl-N-methylamino.

25

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn es sich bei den Resten R^1 weitaus überwiegend um Wasserstoffatome handelt, d. h., daß die anderen Reste R^1 nur in einem untergeordneten Anteil vorhanden sind. Im Rahmen der vorliegenden Erfindungen bezeichnet der Begriff „untergeordneter Anteil“ einen Anteil, der das anwendungstechnische Eigenschaftsprofil der
30 Polyvinylalkohol(co)polymeren, insbesondere ihre Wasserlöslichkeit, in vorteilhafter Weise variiert und nicht verschlechtert oder gar völlig verändert. Besondere Vorteile resultieren,

wenn es sich bei den Resten R^1 ausschließlich um Wasserstoffatome handelt, d. h., daß sich die Polymerbausteine I von dem hypothetischen Polyvinylalkohol ableiten. Demgemäß werden Polyvinylalkohol(co)polymere, die diese Polymerbausteine I enthalten, besonders bevorzugt verwendet.

5

Neben den Polymerbausteinen I enthalten die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyvinylalkoholcopolymeren insbesondere noch Polymerbausteine der allgemeine Formel II.



In der allgemeinen Formel II haben die Reste R^1 die vorstehend angegebene Bedeutung, wobei auch hier Wasserstoffatome von besonderem Vorteil sind und deshalb besonders bevorzugt angewandt werden. Die Reste R^2 stehen für Alkylreste mit eins bis zehn Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-
15 Butyl, Amyl, Hexyl oder 2-Ethylhexyl, besonders bevorzugt Methyl. Demgemäß leiten sich die besonders bevorzugten Polymerbausteine II von Vinylacetat ab. Hierbei können die Polymerbausteine II Kopf-Kopf- oder Kopf-Schwanz-verknüpft sein. Vorteilhafterweise sind die Polymerbausteine II in weitaus überwiegendem Maße Kopf-Schwanz-verknüpft.

20 Darüber hinaus können die Polyvinylalkoholcopolymeren noch weitere übliche und bekannte ethylenisch ungesättigte Monomere wie

- im wesentlichen säuregruppenfreien (Meth)acrylsäureester,

25 - Monomere, welche mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül tragen und im wesentlichen säuregruppenfrei sind, wie Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure, die sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder die durch Umsetzung der alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure mit einem
30 Alkylenoxid erhältlich sind,

- Monomere, welche mindestens eine Säuregruppe, die in die entsprechende Säureaniongruppe überführbar ist, pro Molekül tragen,
- 5 - Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül,
- Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül,
- cyclische und/oder acyclische Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien, insbesondere Ethylen,
- 15 - (Meth)Acrylsäureamide
- Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie die Glycidylester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren,
- 20 - vinylaromatische Kohlenwasserstoffe,
- Nitrile,
- 25 - Vinylverbindungen, insbesondere Vinyl- und/oder Vinylidendihalogenide, N-Vinylpyrrolidon oder Vinylether,
- Allylverbindungen, insbesondere Allylether und -ester.
- 30 Sofern diese Monomeren mit verwendet werden, sind sie in den erfindungsgemäß zu verwendenden Polyvinylalkoholcopolymeren nur in einem untergeordneten Anteil enthalten,

wobei dieser Begriff auch hier in dem vorstehend erläuterten Sinne angewandt wird. Von diesen Monomeren bieten die acyclischen Olefine, insbesondere Ethylen und Propylen, insbesondere Ethylen, besondere Vorteile und werden deshalb im Bedarfsfall bevorzugt verwendet.

5

Vorteilhafterweise weisen die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyvinylalkohol(co)polymeren einen Polymerisationsgrad von 100 bis 20.000, bevorzugt 200 bis 15.000, besonders bevorzugt 300 bis 12.000 und insbesondere 400 bis 10.000 auf.

Vorteilhafterweise liegt der Gehalt an Polymerbausteinen I in den Polyvinylalkoholcopolymeren bei 50 bis 99,9, bevorzugt 60 bis 99,9, besonders bevorzugt 70 bis 99 und insbesondere 80 bis 99 Mol-%.

15 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bieten die Polyvinylalkoholcopolymere, die die besonders vorteilhaften Polymerbausteine I und II enthalten ganz besondere Vorteile und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet. Diese Polyvinylalkoholcopolymeren werden von der Fachwelt auch kurz als Polyvinylalkohole bezeichnet.

20 Bekanntermaßen sind die Polyvinylalkohole nicht durch direkte Polymerisationsverfahren zugänglich, sondern werden über polymeranalogue Reaktionen durch Hydrolyse von Polyvinylacetat hergestellt. Besonders vorteilhafte, handelsübliche Polyvinylalkohole weisen Molekulargewichte von 10.000 bis 500.000 Dalton, vorzugsweise 15.000 bis 320.000 Dalton und insbesondere 20.000 bis 300.000 Dalton auf. Ganz besonders vorteilhafte,
25 handelsübliche Polyvinylalkohole weisen dabei einen Hydrolysegrad von 98 bis 99 oder 87 bis 89 Mol-% auf.

Der Vinylalkoholanteil läßt sich beispielsweise indirekt über die Esterzahl nach DIN 53401 bestimmen, nämlich indem der verbleibende Anteil an Vinylacetat nach der Hydrolyse mittels
30 der Esterzahl ermittelt wird.

Die Wasserlöslichkeit dieser Polyvinylalkohole kann durch die nachträgliche polymeranaloge Modifizierung mit Aldehyden in einem weiten Bereichen variiert werden. Bekanntermaßen bilden sich bei dieser Umsetzung cyclische Acetale. Beispiele geeigneter acetalisierter Polyvinylalkohole sind aus der Patentschrift DE-A-196 18 379 bekannt.

5

Überraschenderweise wird mit dem Zusatz des einfach herstellbaren und auf einfache Weise als Additiv dem Elektrotauchlackbad unmittelbar zugebbaren Polyvinylalkohol(co)polymeren, insbesondere Polyvinylalkoholen, ein allen Anforderungen genügender Kantenschutz und eine sehr gute Kontaminationsbeständigkeit, insbesondere gegen Öl, erreicht. Ebenso ist der Verlauf hervorragend. Es hat sich zudem gezeigt, daß nur sehr geringe Mengen an Polyvinylalkohol(co)polymer als Zusatz benötigt werden, was zudem zu einem beachtlichen Kostenvorteil gegenüber den den Kantenschutz verbessernden Zusätzen aus dem Stand der Technik führt.

15 Im Rahmen der Erfindung ist es vorteilhaft, wenn der Anteil an Polyvinylalkohol(co)polymeren, insbesondere Polyvinylalkoholen, in dem Elektrotauchlackbad 2 bis 10.000 ppm vorzugsweise 20 bis 5.000 ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrotauchlackbads, beträgt. Wenn das Elektrotauchlackbad Pigmente (anorganisch) in einem Anteil von mehr als 10%, bezogen auf den Festkörper des
20 Elektrotauchlackbades, aufweist, so genügt meist der Zusatz in einer Menge von 2 bis 3.000 insbesondere 300, bis 1.500 ppm.

Die erfindungsgemäße Verwendung ist im Rahmen aller üblichen anodischen (ATL) oder kathodischen (KTL) Elektrotauchlackbäder (ETL) vorteilhaft.

25

Diese Elektrotauchlackbäder sind wäßrige Beschichtungsstoffe (ETL) mit einem Feststoffgehalt von insbesondere 5 bis 30 Gew.-%.

Der Feststoff der erfindungsgemäßen ETL besteht aus

30

- (A) üblichen und bekannten Bindemitteln, die ionische oder in ionische Gruppen überführbare funktionelle Gruppen (a1) sowie zur chemischen Vernetzung befähigte funktionelle Gruppen (a2) tragen, wobei sie fremd- und/oder selbstvernetzend, insbesondere aber fremdvernetzend, sind;

5

- (B) gegebenenfalls Vernetzungsmitteln, die komplementäre funktionelle Gruppen (b1) tragen, die mit den funktionellen Gruppen (a2) chemische Vernetzungsreaktionen eingehen können, und dann obligatorisch angewandt werden, wenn die Bindemittel (A) fremdvernetzend sind;

- (C) übliche und bekannte Lackadditive sowie

- (D) die vorstehend im Detail beschriebenen erfindungsgemäß zu verwendenden Polyvinylalkohol(co)polymeren, insbesondere Polyvinylalkohole.

15

Sind die Vernetzungsmittel (B) und/oder deren funktionellen Gruppen (b1) bereit in die Bindemittel (A) eingebaut, spricht man von Selbstvernetzung.

Als komplementäre funktionelle Gruppen (a2) der Bindemittel (A) kommen vorzugsweise Thio-, Amino-, Hydroxyl-, Carbamat-, Allophanat-, Carboxy-, und/oder (Meth)acrylatgruppen, insbesondere aber Hydroxylgruppen, und als komplementäre funktionellen Gruppen (b1) vorzugsweise Anhydrid-, Carboxy-, Epoxy-, blockierte Isocyanat-, Urethan-, Methylol-, Methylolether-, Siloxan-, Amino-, Hydroxy- und/oder beta-Hydroxyalkylamidgruppen, insbesondere aber blockierte Isocyanatgruppen in Betracht.

25

Beispiele geeigneter ionischer oder in ionische Gruppen überführbare funktionelle Gruppen (a1) der Bindemittel (A) sind

- (a11) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, und/oder kationische Gruppen

30

oder

(a12) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, und/oder anionische Gruppen.

- 5 Die Bindemittel (A) mit funktionellen Gruppen (a11) werden in kathodisch abscheidbaren Elektrottauchlacken (KTL) verwendet, wogegen die Bindemittel (A) mit funktionellen Gruppen (a12) in anodischen Elektrottauchlacken (ATL) angewandt werden.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (a11), die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, sind primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, sekundäre Sulfidgruppen oder tertiäre Phoshynggruppen, insbesondere tertiäre Aminogruppen oder sekundäre Sulfidgruppen.

- 15 Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender kationischer Gruppen (a11) sind primäre, sekundäre, tertiäre oder quaternäre Ammoniumgruppen, tertiäre Sulfoniumgruppen oder quaternäre Phosphoniumgruppen, vorzugsweise quaternäre Ammoniumgruppen oder quaternäre Ammoniumgruppen, tertiäre Sulfoniumgruppen, insbesondere aber quaternäre Ammoniumgruppen.

- 20 Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (a12), die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, sind Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen.

- 25 Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender anionischer Gruppen (a12) sind Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen, insbesondere Carboxylatgruppen.

- 30 Die Auswahl der Gruppen (a11) oder (a12) ist so zu treffen, daß keine störenden Reaktionen mit den funktionelle Gruppen (a2), die mit den Vernetzungsmitteln (B) reagieren können, möglich sind. Der Fachmann kann daher die Auswahl in einfacher Weise anhand seines Fachwissens treffen.

09.06.1999

Beispiele geeigneter Neutralisationsmittel für in Kationen umwandelbare funktionelle Gruppen (a11) sind anorganische und organische Säuren wie Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Dimethylolpropionsäure oder Zitronensäure, insbesondere Ameisensäure, Essigsäure oder Milchsäure.

5

Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel für in Anionen umwandelbare funktionelle Gruppen (a12) sind Ammoniak, Ammoniumsalze, wie beispielsweise Ammoniumcarbonat oder Ammoniumhydrogencarbonat, sowie Amine, wie z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Methyldiethanolamin, Triethanolamin und dergleichen.

Im allgemeinen wird die Menge an Neutralisationsmittel wird so gewählt, daß 1 bis 100 Äquivalente, bevorzugt 50 bis 90 Äquivalente der funktionellen Gruppen (a11) oder (a12) des Bindemittels (b1) neutralisiert werden.

15

Beispiele geeigneter Bindemittel (A) für ATL sind aus der Patentschrift DE-A-28 24 418 bekannt. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Polyester, Epoxydharzester, Poly(meth)acrylate, Maleinatöle oder Polybutadienöle mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 300 bis 10.000 Dalton und einer Säurezahl von 35 bis 300 mg KOH/g.

20

Beispiele geeigneter KTL sind aus den Patentschriften EP-A-0 082 291, EP-A-0 234 395, EP-A-0 227 975, EP-A-0 178 531, EP-A-333 327, EP-A-0 310 971, EP-A-0 456 270, US-A-3,922,253, EP-A-0 261 385, EP-A-0 245 786, DE-A-33 24 211, EP-A-0 414 199 oder EP-A-476 514 bekannt. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um primäre, sekundäre, tertiäre oder quaternäre Amino- oder Ammoniumgruppen und/oder tertiäre Sulfoniumgruppen enthaltende Harze (A) mit Aminzahlen vorzugsweise zwischen 20 und 250 mg KOH/g und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht vongsweise 300 bis 10.000 Dalton. Insbesondere werden Amino(meth)acrylatharze, Amonoepoxidharze, Aminoepoxidharze mit endständigen Doppelbindungen, Aminoepoxiharze mit primären und/oder sekundären Hydroxylgruppen, Aminopolyurethanharze, aminogruppenhaltige Polybutadienharze oder modifizierte Epoxidharz-Kohlendioxid-Amin-Umsetzungsprodukte.

30

Erfindungsgemäß werden KTL und die entsprechenden Elektrotauchbäder bevorzugt verwendet.

5 Vorzugsweise enthalten die ETL Vernetzungsmittel (B).

Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B) sind blockierte organische Polyisocyanate, insbesondere blockierte sogenannte Lackpolyisocyanate, mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, blockierten Isocyanatgruppen.

Bevorzugt werden zu ihrer Herstellung Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 und insbesondere 100 bis 2000 mPas (bei 23°C) eingesetzt. Außerdem können die Polyisocyanate in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.

15

Beispiele für geeignete Polyisocyanate sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Siefken, Liebigs Annalen der Chemie, Band 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben. Beispielsweise geeignet sind auch die isocyanatgruppenhaltigen

20 Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Polyisocyanaten hergestellt werden können und die bevorzugt niederviskos sind.

Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff- und/oder Uretidiongruppen aufweisende

25 Polyisocyanate. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten. Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate, insbesondere Hexamethyldiisocyanat, dimerisiertes und trimerisiertes Hexamethyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, 30 Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (BIC), Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie

sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben werden, 1,8-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-oktan, 1,7-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-heptan oder 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl)cyclohexan oder Mischungen aus diesen Polyisocyanaten eingesetzt.

5

Beispiele für geeignete Blockierungsmittel zur Herstellung der blockierten Polyisocyanate (B) sind die aus der US-Patentschrift US-A-4,444,954 bekannten Blockierungsmittel wie

- i) Phenole wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, t-Butylphenol, Hydroxybenzoesäure, Ester dieser Säure oder 2,5- di-tert.-Butyl-4-hydroxytoluol;
- ii) Lactame, wie ϵ -Caprolactam, δ -Valerolactam, γ -Butyrolactam oder β -Propiolactam;
- 15 iii) aktive methylenische Verbindungen, wie Diethylmalonat, Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methylester oder Acetylaceton;
- iv) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether, Methoxymethanol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure, Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol, Ethylenchlorohydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-25 Dichloro-2-propanol, 1,4-Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;
- v) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexylmercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;

30

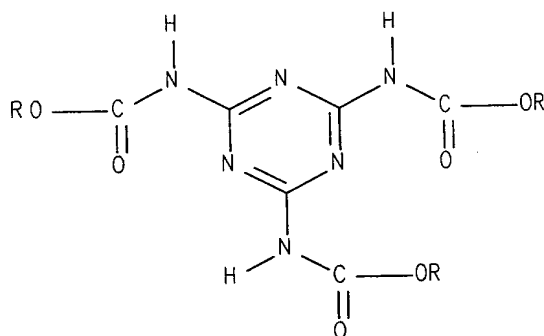
- vi) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;
- vii) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;
- 5 viii) Amine wie Diphenylamin, Phenyl-naphthylamin, Xylidin, N-Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin oder Butylphenylamin;
- ix) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;
- x) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylenthioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;
- xi) Carbamate wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;
- 15 xii) Imine wie Ethylenimin;
- xiii) Oxime wie Acetonoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methylethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorohexanonoxime;
- 20 xiv) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;
- xv) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder Allylmethacrylohydroxamat; oder
- 25 xvi) substituierte Pyrazole, Ketoxime, Imidazole oder Triazole; sowie

Gemische dieser Blockierungsmittel, insbesondere Dimethylpyrazol und Triazole, Malonester und Acetessigsäureester, Dimethylpyrazol und Succinimid oder Butyldiglykol und

30 Trimethylolpropan.

Weitere Beispiele für geeignete Vernetzungsmittel (B) sind alle bekannten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Polyepoxide, beispielsweise auf Basis Bisphenol-A oder Bisphenol-F. Als Polyepoxide geeignet sind beispielsweise auch die im Handel unter den Bezeichnungen Epikote® der Firma Shell, Denacol® der Firma Nagase Chemicals Ltd., Japan, erhältlichen Polyepoxide, wie z.B. Denacol EX-411 (Pentaerythritpolyglycidylether), Denacol EX-321 (Trimethylolpropanpolyglycidylether), Denacol EX-512 (Polyglycerolpolyglycidylether) und Denacol EX-521 (Polyglycerolpolyglycidylether).

Als Vernetzungsmittel (B) können auch Tris(alkoxycarbonylamino)triazine (TACT) der allgemeinen Formel



eingesetzt werden.

Beispiele geeigneter Tris(alkoxycarbonylamino)triazine (B) werden in den Patentschriften US-A-4,939,213, US-A-5,084,541 oder EP-A-0 624 577 beschrieben. Insbesondere werden die Tris(methoxy-, Tris(butoxy- und/oder Tris(2-ethylhexoxycarbonylamino)triazine verwendet.

Von Vorteil sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-Ethylhexyl-Mischester und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen Methylester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen und neigen auch weniger zum Auskristallisieren.

09.06.1999

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B) sind Aminoplastharze, beispielsweise Melamin-, Guanamin-, Benzoguanamin- oder Harnstoffharze. Dabei kommen auch die üblichen und bekannten Aminoplastharze in Betracht, deren Methylol- und/oder
5 Methoxymethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunktionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US-A-4 710 542 und EP-B-0 245 700 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B) sind beta-Hydroxyalkylamide wie N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamid oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-adipamid.

15 Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (B) sind Verbindungen mit im Mittel mindestens zwei zur Umesterung befähigten Gruppen, beispielsweise Umsetzungsprodukte von Malonsäurediestern und Polyisocyanaten oder von Estern und Teilestern mehrwertiger Alkohole der Malonsäure mit Monoisocyanaten, wie sie der europäischen Patentschrift EP-A-0 596 460 beschrieben werden;

20

Die Menge der Vernetzungsmittel (B) in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff oder ETL kann breit variieren und richtet sich insbesondere zum einen nach der Funktionalität der Vernetzungsmittel (B) und zum anderen nach der Anzahl der im Bindemittel (A) vorhandenen vernetzenden funktionellen Gruppen (a_2) sowie nach der Vernetzungsdichte, die man erzielen
25 will. Der Fachmann kann daher die Menge der Vernetzungsmittel (B) aufgrund seines allgemeinen Fachwissens, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher orientierender Versuche ermitteln. Vorteilhafterweise ist das Vernetzungsmittel (B) in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf den
30 Feststoffgehalt des erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, enthalten. Hierbei empfiehlt es sich des weiteren, die Mengen an Vernetzungsmittel (B) und Bindemittel (A) so zu wählen,

daß in dem erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff das Verhältnis von funktionellen Gruppen (b1) im Vernetzungsmittel (B) und funktionellen Gruppen (a2) im Bindemittel (A) zwischen 2 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, besonders bevorzugt 1,2 : 1 bis 1 : 1,2 und insbesondere 1,1 : 1 bis 1 : 1,1 liegt.

5

Der erfindungsgemäße Beschichtungsstoff oder ETL kann lackübliche Additive (C) in wirksamen Mengen enthalten. Beispiele geeigneter Additive (C) sind

15

- organische und/oder anorganische Pigmente, Korrosionsschutzpigmente und/oder Füllstoffe wie Calciumsulfat, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid, Nanopartikel, organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl, Titandioxid, Ruß, Eisenoxid, Zinkphosphat oder Bleisilikat; diese Additive können auch über Pigmentpasten in die erfindungsgemäße ETL eingearbeitet werden, wobei als Reibharze die vorstehend beschriebenen Bindemittel (A) in Betracht kommen;

20

- organische Korrosionsinhibitoren;

25

- Katalysatoren für die Vernetzung wie anorganische und organische Salze und Komplexe des Zinns, Bleis, Antimons, Wismuts, Eisens oder Mangans, vorzugsweise organische Salze und Komplexe des Wismuts und des Zinns, insbesondere Wismutlactat, -ethylhexanoat oder -dimethylolpropionat, Dibutylzinnoxid oder Dibutylzinndilaurat ;

- Slipadditive;

30

- Polymerisationsinhibitoren;

- Entschäumer;
- Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbonsäuren, Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen, Phenolen und Alkylphenole;
- Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polurethane;
- Haftvermittler;
- Verlaufmittel;
- filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
- Flammenschutzmittel;
- organische Lösemittel;
- niedermolekulare, oligomere und hochmolekulare Reaktivverdünner, die an der thermischen Vernetzung teilnehmen können, insbesondere Polyole wie Tricyclodecandimethanol, dendrimere Polyole, hyperverzweigte Polyester, Polyole auf der Basis von Metatheseoligomeren oder verzweigten Alkanen mit mehr als acht Kohlenstoffatomen im Molekül;
- Antikratermittel;

Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive werden in dem Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

Die Erfindung lehrt schließlich ein Verfahren zum Lackieren elektrisch leitfähiger Substrate, bei dem (1) das elektrisch leitfähige Substrat in ein Elektrotauchlackbad gemäß der vorstehenden Ausführungen getaucht wird, (2) das Substrat als Kathode oder Anode, vorzugsweise als Kathode, geschaltet wird, (3) durch Gleichstrom ein Film auf dem Substrat
5 abgeschieden wird, (4) das lackierte Substrat aus dem Elektrotauchlackbad entfernt wird, (5) der abgeschiedene Lackfilm eingebrannt wird und, (6) optional, anschließend an die Stufe (5) ein Füller, ein Steinschlagschutzlack und ein Unidecklack oder alternativ ein Basislack und ein Klarlack appliziert und eingebrannt werden, wobei der Basislack und der Klarlack vorzugsweise nach dem Naß-in-naß-Verfahren appliziert und eingebrannt werden.

Beispiele

1. Herstellung der Vernetzungsmittel (B)

15

1.1 Herstellung des Vernetzungsmittels (B1)

In einem Reaktor, der mit einem Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer und
20 Inertgaseinleitung ausgestattet ist, werden 10552 Teile Isomere und höherfunktionelle Oligomere auf Basis von 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einem NCO-Equivalentgewicht von 135 g/eq (Lupranat®, Fa. BASF/ Deutschland; NCO-Funktionalität ca. 2,7; Gehalt an 2,2'- und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat unter 5%) unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Man gibt 18 Teile Dibutylzinndilaurat zu und tropft 9498 Teile Butyldiglykol mit einer
25 solchen Geschwindigkeit zu, daß die Produkttemperatur unter 60°C bleibt. Gegebenenfalls muß gekühlt werden. Nach Ende der Zugabe wird die Temperatur weitere 60 min bei 60°C gehalten und ein NCO-Equivalentgewicht von 1120 g/eq bestimmt (bezogen auf Festanteile). Nach Anlösung in 7768 Teilen Methylisobutylketon werden 933 Teile geschmolzenes Trimethylolpropan in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß eine Produkttemperatur
30 von 100°C nicht überschritten wird. Nach Zugabeende läßt man weitere 60 min nachreagieren. Bei der nachfolgenden Kontrolle sind keine NCO-Gruppen mehr nachweisbar. Man kühlt auf

09.06.1999

65°C ab und verdünnt gleichzeitig mit 965 Teilen n-Butanol und 267 Teilen Methylisobutylketon.

Der Feststoffgehalt liegt bei 70,1 % (1 h bei 130°C).

5

1.2 Herstellung des Vernetzungsmittels (B2)

In einem Reaktor, der mit einem Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer und Inertgaseinleitung ausgestattet ist, werden 12208 Teile Isomere und höherfunktionelle Oligomere auf Basis von 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit einem NCO-Equivalentgewicht von 135 g/eq (Lupranat®, Fa. BASF / Deutschland; NCO-Funktionalität ca. 2,7; Gehalt an 2,2'- und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat unter 5%) unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Man gibt 8 Teile Dibutylzinndilaurat zu und tropft 10499 Teile Butyldiglykol mit einer solchen Geschwindigkeit zu, daß die Produkttemperatur unter 60°C bleibt. Gegebenenfalls
15 muß gekühlt werden. Nach Ende der Zugabe wird die Temperatur weitere 60 min bei 60°C gehalten und ein NCO-Equivalentgewicht von 887 g/eq bestimmt (bezogen auf Festanteile). Nach Anlösung in 4500 Teilen Methylisobutylketon werden 1293 Teile geschmolzenes Trimethylolpropan in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß eine Produkttemperatur
20 von 100°C nicht überschritten wird. Nach Zugabeende läßt man weitere 60 min nachreagieren. Bei der nachfolgenden Kontrolle sind keine NCO-Gruppen mehr nachweisbar. Man kühlt auf 65°C ab und verdünnt gleichzeitig mit 599 Teilen n-Butanol und 893 Teilen Methylisobutylketon.

25 Der Feststoffgehalt liegt bei 80,5 % (1 h bei 130°C).

2. Herstellung des Vorprodukts (Lösung von Diethylentriamin-diketimin in Methylisobutylketon)

30

Aus einer 70-gewichtsprozentigen Lösung von Diethylentriamin in Methylisobutylketon wird

09.06.1999

bei 110 - 140°C das Reaktionswasser azeotrop ausgekrist. Anschließend wird mit Methylisobutylketon verdünnt bis die Lösung ein Aminequivalentgewicht von 127 aufweist.

5 3. **Herstellung wäßriger Dispersionen, die kathodisch abscheidbare Harze (A) und ein Vernetzungsmittel (B) enthalten**

3.1 **Herstellung der wässrigen Bindemittel-Dispersion (A/B1)**

In einem Reaktor, der mit einem Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer und Inertgaseinleitung ausgestattet ist, werden 6150 Teile Epoxidharz auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxy-Equivalentgewicht (EEW) von 188 zusammen mit 1400 Teilen Bisphenol A, 335 Teilen Dodecylphenol, 470 Teilen p-Kresol und 441 Teilen Xylol unter
15 Stickstoffatmosphäre auf 125°C aufgeheizt und 10 min gerührt. Anschließend heizt man auf 130°C und gibt 23 Teile N,N-Dimethylbenzylamin zu. Bei dieser Temperatur wird der Reaktionsansatz gehalten, bis das EEW einen Wert von 880 g/eq erreicht hat.

Man gibt nun eine Mischung von 7097 Teilen des Vernetzungsmittels (B) und 90 Teilen des
20 Additivs K2000 (Polyether, Fa. Byk Chemie / Deutschland) hinzu und hält bei 100°C.

Eine halbe Stunde danach werden 211 Teile Butylglykol und 1210 Teile Isobutanol zugesetzt.

Unmittelbar anschließend wird eine Mischung von 467 Teilen des Vorprodukts gemäß. 2. (Diethylentriamin-diketimin in Methylisobutylketon) und 520 Teilen Methylethanolamin und
25 in den Reaktor gegeben und der Ansatz auf 100°C temperiert. Nach einer weiteren halben Stunde erhöht man die Temperatur auf 105°C und gibt 159 Teile N,N-Dimethylaminopropylamin zu.

75 Minuten nach Aminzugabe setzt man 903 Teile Plastilit® 3060
30 (Propylenglykolverbindung, Fa. BASF / Deutschland) zu, verdünnt mit 522 Teilen Propylenglycolphenylether (Mischung aus 1-Phenoxy-2-propanol und 2-Phenoxy-1-propanol,

Fa. BASF / Deutschland), und kühlt gleichzeitig rasch auf 95°C ab.

Nach 10 min werden 14821 Teile des Reaktionsgemischs in ein Dispergiergefäß überführt. Dort gibt man portionsweise unter Rühren 474 Teile Milchsäure (88%ig in Wasser), gelöst in 7061 Teilen deionisiertem Wasser zu. Anschließend wird 20 min homogenisiert, bevor mit
5 weiteren 12600 Teilen entionisiertem Wasser in kleinen Portionen weiter verdünnt wird.

Durch Destillation im Vakuum werden die flüchtigen Lösemittel entfernt und anschließend mengengleich durch deionisiertes Wasser ersetzt.

Die Dispersion (A/B1) besitzt folgende Kennzahlen:

Feststoffgehalt: 33,8 % (1 Std. bei 130°C)
29,9 % (1/2 Std. bei 180°C)
Basengehalt: 0,71 Milliequivalente/g Festkörper(130°C)
15 Säuregehalt: 0,36 Milliequivalente/g Festkörper(130°C)
pH: 6,3
Teilchengröße: 116 nm
(Massemittel aus Photonen-Korrelations-Spektroskopie)

20

3.2 Herstellung der wässrigen Bindemittel-Dispersion (A/B2)

Die Herstellung der Bindemittel-Dispersion (A/B2) erfolgt völlig analog zur Bindemittel-Dispersion (A/B1), jedoch werden unmittelbar nach Verdünnung mit
25 Propylenglycolphenylether 378 Teile K-KAT® XP 348 (Bismuth-2-ethylhexanoat; 25% Bismuth, Fa. King Industries, USA) unter Rühren der organischen Stufe zugemischt. Nach Abkühlung werden völlig analog zu (A/B1) 14821 Teile des Reaktionsgemischs dispergiert:

Die Dispersion (A/B2) besitzt folgende Kennzahlen:

30

Feststoffgehalt: 33,9 % (1 Std. bei 130°C)

30,1 % (1/2 Std. bei 180°C)

Basengehalt: 0,74 Milliequivalente/g Festkörper(130°C)

Säuregehalt: 0,48 Milliequivalente/g Festkörper(130°C)

pH: 5,9

5 Teilchengröße: 189 nm

(Massemittel aus Photonen-Korrelations-Spektroskopie)

3.3 Herstellung der wässrigen Bindemittel-Dispersion (A/B3)

In einem Reaktor, der mit einem Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer und Inertgaseinleitung ausgestattet ist, werden 6824 Teile Epoxidharz auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxy-Equivalentgewicht (EEW) von 188 zusammen mit 1984 Teilen Bisphenol A, 2527 Teilen ethoxyliertem Bisphenol A mit einer OH-Zahl von 222 (Dianol® 265, Fa. Akzo /
15 Niederlande) und 597 Teilen Methylisobutylketon unter Stickstoffatmosphäre auf 130°C aufgeheizt. Dann werden 16 Teile N,N-Dimethylbenzylamin zugegeben, auf 150°C aufgeheizt und ca. 30 min bei einer Temperatur zwischen 150 und 190°C gehalten. Dann wird auf 140°C heruntergekühlt. Danach werden 21 Teile N,N-Dimethylbenzylamin zugegeben und die Temperatur solange gehalten, bis das EEW einen Wert von 1120 g/eq erreicht hat.

20

Nun gibt man 10113 Teilen des Vernetzungsmittels (B2) zu und erniedrigt die Temperatur auf 100°C. Anschließend wird eine Mischung aus 634 Teilen des Vorprodukts (Diethylentriamindiketimin in Methylisobutylketon; vgl. Punkt 2.) und 597 Teilen Methylethanolamin und in
25 Viskosität von ca. 6 dPa.s erreicht ist (50%ige Anlösung in Methoxypropanol, Kegel/Platte-Viskosimeter bei 23°C). Dann werden 648 Teile Propylenglycolphenylether (Mischung aus 1-Phenoxy-2-propanol und 2-Phenoxy-1-propanol, Fa. BASF / Deutschland) zugegeben.

Nach 10 min wird die gesamte Reaktionsmischung in ein Dispergiergefäß überführt. Dort gibt man portionsweise unter Rühren 609 Teile Milchsäure (88%ig in Wasser) und 152 Teile
30 Emulgatormischung (Mischung aus 1 Teil Butylglykol und 1 Teil eines tertiären Acetylglykols (Surfynol 104, Fa. Air Products / USA)), gelöst in 30266 Teilen

entionisiertem Wasser, zu.

Durch Destillation im Vakuum werden die flüchtigen Lösemittel entfernt und anschließend mengengleich durch deionisiertes Wasser ersetzt.

5

Die Dispersion (A/B3) besitzt folgende Kennzahlen:

Feststoffgehalt: 37,0 % (1 Std. bei 130°C)
34,1 % (1/2 Std. bei 180°C)
Basengehalt: 0,53 Milliequivalente/g Festkörper(130°C)
Säuregehalt: 0,32 Milliequivalente/g Festkörper(130°C)
pH: 6,6
Teilchengröße: 150 nm
(Massemittel aus Photonen-Korrelations-Spektroskopie)

15

4. Herstellung wässriger Lösungen von Polyvinylalkohol(co)polymeren (D)

20 4.1 Herstellung einer wässrigen Lösung von Poly(vinylalkohol-co-vinyl-acetat) (D1)

Poly(vinylalkohol-co-vinylacetat):

Mowiol® 47-88, Fa. Clariant / Deutschland

25 Gewichtsmittlere Molmasse: 228 000 Dalton (*)

Polyvinylalkohol-Gehalt: 89,2%

Polyvinylacetat-Gehalt: 10,8% (**)

(*) Gewichtsmittlere Molmasse über Lichtstreuung (+ 15% Fehler) nach Reacetylierung:

30 5g Poly(vinylalkohol-co-vinylacetat) werden 24 Stunden mit 75ml
Reacetylierungsagens (Pyridin / Essigsäureanhydrid / Essigsäure = 1 : 10 : 10) auf
100°C erhitzt; Umfällung aus Methanol in Wasser).

09.06.1999

(**) berechnet aus Esterzahl nach DIN 53401

In einem Reaktor, der mit einem Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer und Inertgaseinleitung ausgestattet ist, werden 28491 Teile entionisiertes Wasser bei
5 Raumtemperatur vorgelegt. In das vorgelegte Wasser werden kontinuierlich 1500 Teile Poly(vinylalkohol-co-vinylacetat) als feines Granulat eingerührt und anschließend unter Rühren auf 80°C aufgeheizt.

Nach Erreichen von 80°C wird das Gemisch unter Rühren zwei Stunden gehalten, wobei das Polymer vollständig gelöst ist. Darauf erfolgt Abkühlung auf 35°C.

Die viskose Lösung wird mit 9 Teilen Parmetol® K40 (Fa. Schülke und Mayr / Deutschland) gegen Bakterienbefall stabilisiert.

Der Feststoffgehalt der Lösung liegt bei 5,0 % (1 h bei 130°C).

15

4.2 Herstellung einer wässrigen Lösung von Poly(vinylalkohol-co-vinylacetat-co-ethylen) (D2)

Poly(vinylacetat-co-ethylen):

20

Laborprodukt, Fa. BASF AG, Deutschland

Gewichtsmittlere Molmasse: 239 000 Dalton (*)

Polyvinylacetat-Gehalt: 92,8% (**)

Polyethylen-Gehalt: 7,2%

25

(*) Gewichtsmittlere Molmasse über Lichtstreuung (+ 15% Fehler)

(**) berechnet aus Esterzahl nach DIN 53401

In einem Reaktor, der mit einem Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer ausgerüstet ist, werden 1000 ml einer 1%igen methanolischen Natronlauge auf 50°C erwärmt. Unter Rühren
30 wird innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von Poly(ethylen-co-vinylacetat) in Methanol (300g in 2000 ml Methanol) zugetropft.

09.06.1999

Nach beendeter Zugabe läßt man 30 Minuten nachreagieren und isoliert den ausgefallenen Niederschlag, wäscht mit Methanol alkalifrei und trocknet im Vakuum bei ca. 40°C.

Das gebildete Produkt wurde charakterisiert:

5

Poly(vinylalkohol-co-vinylacetat-co-ethylen):

Gewichtsmittlere Molmasse: 215 000 Dalton (*)

Polyvinylalkohol-Gehalt: 83,3%

Polyvinylacetat-Gehalt: 9,5% (**)

Polyethylen-Gehalt: 7,2%

(*) Gewichtsmittlere Molmasse über Lichtstreuung (+ 15% Fehler) nach Reacetylierung: 5g Poly(vinylalkohol-co-vinylacetat-co-ethylen) werden 24 Stunden mit 75ml Reacetylierungsagens (Pyridin / Essigsäureanhydrid / Essigsäure = 1 : 10 : 10) auf 100°C erhitzt; Umfällung aus Methanol in Wasser).

15 (**) berechnet aus Esterzahl nach DIN 53401

Analog zum Vorgehen in Pkt. 4.1 wird eine wässrige Lösung von Poly(vinylalkohol-co-vinylacetat-co-ethylen) hergestellt.

20 Der Feststoffgehalt der Lösung liegt bei 5,0 % (1 h bei 130°C).

5. Herstellung der Pigmentpasten

25 5.1 Herstellung der grauen Pigmentpaste (P1)

5.1.1 Herstellung einer Reibharzlösung mit tertiären Ammoniumgruppen

Gemäß EP 0 505 445 B1, Beispiel 1.3, wird eine organisch-wässrige Reibharzlösung
30 hergestellt, indem man in der ersten Stufe in einem Edelstahlreaktionsgefäß 2598 Teile Bisphenol-A-diglycidylether (Epoxy-Equivalentgewicht (EEW) 188 g/eq), 787 Teile

Bisphenol-A, 603 Teile Dodecylphenol und 206 Teile Butylglykol in Gegenwart von 4 Teilen Triphenylphosphin bei 130 bis zu einem EEW von 865 g/eq reagieren läßt. Während des Abkühlens wird mit 849 Teilen Butylglykol und 1534 Teilen D.E.R.® 732 (Polypropylenglykoldiglycidylether, Fa. DOW Chemikal, USA) verdünnt und bei 90°C mit
5 266 Teilen 2,2'-Aminoethoxyethanol und 212 Teilen N,N-Dimethylaminopropylamin weiterreagiert. Nach 2 Stunden ist die Viskosität der Harzlösung konstant (5,3 dPa.s; 40%ig in Solvenon® PM (Methoxypropanol, Fa. BASF / Deutschland); Platte-Kegel-Viskosimeter bei 23°C). Man verdünnt mit 1512 Teilen Butylglykol und teilneutralisiert die Basengruppen mit 201 Teilen Eisessig, verdünnt weiter mit 1228 Teilen entionisiertem Wasser und trägt aus.

Man erhält so eine 60%ige wässrig-organische Harzlösung, deren 10%ige Verdünnung einen pH von 6,0 aufweist.

Die Harzlösung wird in direkter Form zur Pastenherstellung eingesetzt.

15

5.1.2 Herstellung der Pigmentpaste

Dazu werden zunächst 1897 Teile Wasser und 1750 Teile der vorstehend beschriebenen
20 Harzlösung vorgemischt. Nun werden 21 Teile Disperbyk® 110 (Fa. Byk-Chemie GmbH/ Deutschland), 14 Teile Lanco Wax® PE W 1555 (Fa. Langer & Co. / Deutschland), 42 Teile Ruß, 420 Teile Aluminium-Hydro-Silikat ASP 200 (Fa. Langer & Co. / Deutschland), 2667 Teile Titandioxid TI-PURE® R 900 (Fa. DuPont, USA) und 189 Teile Di-n-butylzinnoxid zugegeben. Die Mischung wird 30 min lang unter einem schnellaufenden Dissolverrührwerk
25 vordispersiert. Anschließend wird die Mischung in einer Laborkleinmühle (Motor Mini Mill, Fa. Eiger Engineering Ltd., Great Britain) während 1 bis 1,5 h bis zu einer Hegmann-Feinheit von kleiner/gleich 12 µm dispersiert und mit weiterem Wasser auf Festkörper eingestellt.

Es wird eine entmischungsstabile Pigmentpaste P1 erhalten.

30 Feststoffgehalt: 60,0 % (1/2 Std. bei 180°C)

5.2 Herstellung der grauen Pigmentpaste (P2)

5.2.1 Herstellung einer Reibharzlösung mit Sulfoniumgruppen

5

Es wird eine organisch-wässrige Sulfoniumreibharzlösung hergestellt, indem man in der ersten Stufe in einem Edelstahlreaktionsgefäß 2632 Teile Bisphenol-A-diglycidylether (Epoxy-Equivalentgewicht (EEW) 188 g/eq), 985 Teile Bisphenol-A, 95 Teile Nonylphenol in Gegenwart von 1 Teilen Triphenylphosphin bei 130°C bis zu einem EEW von 760 g/eq reagieren läßt. Während des Abkühlens wird mit 996 Teilen 2-Butoxypropanol die Temperatur auf 80°C abgesenkt.

15

Anschließend werden 603 Teile Thiodiethanol (50%ig in Wasser) zugegeben und 15 min gerührt. Nach Zugabe von 661 Teilen Dimethylolpropionsäure und 152 Teilen entionisierten Wassers wird die Säurezahl bestimmt.

Die Reaktion ist abgeschlossen, wenn die Säurezahl kleiner 5 ist (mg KOH pro g Feststoff). Dann werden 10541 Teile entionisiertes Wasser stufenweise zugegeben.

20

Man erhält so eine 28%ige wässrig-organische Harzlösung (Festkörper bei 130°C, 60min : 28,0%).

Die Harzlösung wird in direkter Form zur Pastenherstellung eingesetzt.

25

5.2.2 Herstellung einer Reibharzlösung mit quarternären Ammoniumgruppen

30

Zuerst werden in einem Reaktor 2040 Teile Dimethylethanolamin mit 7507 Teilen 2-Ethylhexanol-mono-urethan des Toluylendiisocyanates (90%ig) versetzt, so daß die Temperatur 70°C nicht übersteigt. Dann wird mit 2199 Teilen Butylglykol angelöst und 2751 Teile Milchsäure (88%ig), sowie 2170 Teile entionisiertes Wasser zugegeben. Die Temperatur

steigt auf 90°C. Nach 3 Stunden wird das Reaktionsprodukt, welches als Quaternisierungsreagenz nachfolgend dient, abgelassen.

Es wird eine organisch-wässrige Reibharzlösung mit quarternären Ammoniumgruppen hergestellt, indem man in der ersten Stufe in einem Edelstahlreaktionsgefäß 3512 Teile Bisphenol-A-diglycidylether (Epoxy-Equivalentgewicht (EEW) 188 g/eq), 1365 Teile Bisphenol-A, 128 Teile Xylol bei 130°C in Gegenwart von 4 Teilen Triphenylphosphin bis zu einem EEW von 740 g/eq reagieren läßt. Dabei wird während der Reaktion die Temperatur auf 180°C gesteigert. Es wird gekühlt und bei 125°C werden 1947 Teile 2-Ethylhexanol-mono-urethan des Toluylendiisocyanates (90%ig) zugegeben. Die Temperatur wird ca. 2 Stunden gehalten, bis keine Isocyanatgruppen mehr durch IR nachweisbar sind. Nach Anlösen mit 4893 Teilen Butylglykol wird eine Temperatur von 75°C eingestellt und 3198 Teile des oben beschriebenen Quaternisierungsreagenz zugegeben.

Wenn die Säurezahl kleiner 1 ist (mg KOH pro g Feststoff), wird mit 1457 Teilen Butylglykol angelöst.

Man erhält so eine 56%ige Harzlösung (Festkörper bei 130°C, 60min: 56,0%).

Die Harzlösung wird in direkter Form zur Pastenherstellung eingesetzt.

5.2.3 Herstellung der Pigmentpaste

Dazu werden zunächst 1863 Teile Wasser und 4119 Teile der vorstehend beschriebenen Reibharzlösung mit Sulfoniumgruppen (Pkt. 5.2.1) und 422 Teile der vorstehenden Reibharzlösung mit quarternären Ammoniumgruppen (Pkt. 5.2.2) vorgemischt. Nun werden 728 Teile Aluminium-Hydro-Silikat ASP 200 (Fa. Langer & Co. / Deutschland), 185 Teile Ruß, 6142 Teile Titandioxid TI-PURE® R 900 (Fa. DuPont, USA) und 3639 Teile Di-n-butylzinnoxid zugegeben. Die Mischung wird 30 min lang unter einem schnellaufenden Dissolverrührwerk vordispersiert. Anschließend wird die Mischung in einer Laborkleinmühle

(Motor Mini Mill, Fa. Eiger Engineering Ltd., Great Britain) während 1 bis 1,5 h bis zu einer Hegmann-Feinheit von kleiner/gleich 12 μm dispergiert und mit weiterem Wasser auf Festkörper eingestellt.

- 5 Es wird eine entmischungsstabile Pigmentpaste (P2) erhalten.

Feststoffgehalt: 61,5 % (1/2 Std. bei 180°C)

6. Herstellung erfindungsgemäßer Elektrotauchlacke (ETL)

Die Anteile der Komponenten in den Elektrotauchlackbädern sind in Tab. 1, 2 und 3 aufgeführt. Es resultieren pigmentfreie und pigmentierte Elektrotauchlackbäder (ETL).

- 15 Diese Elektrotauchlacke bestehen aus Mischungen jeweils einer wässrigen Dispersion (A/B) und deionisiertem Wasser. Zu den so entstandenen Mischungen wird in den ausgewiesenen Fällen Pigmentpaste (P) unter Rühren zugesetzt.

- 20 Die Einarbeitung der wässrigen Lösungen von Polyvinylalkohol(co)polymeren (D) kann durch Zugabe zur Bindemitteldispersion (A/B) oder Pigmentpaste (P) unter Rühren erfolgen, bzw. durch nachträgliche Zugabe zur Bindemittel-Pasten-Mischung, wie im vorliegendem Fall.

Tab. 1:

- 25 **Grau pigmentierte Elektrotauchlacke auf Basis der Bindemittel-Dispersion (A/B1) und der Pigmentpaste (P1)**

Elektrotauchlack	Vergleichsversuch		
	V1	Beispiel 1	Beispiel 2
30 Polyvinylalkohol-(co)polymer 1)	0 ppm 1)	600 ppm 1)	600 ppm 1)

Gewichtsanteile

(Teile)

	Bindemittel-Disp. (A/B1)	491	491	491
	Pigmentpaste (P1)	120	120	120
5	Deion. Wasser	389	377	377
	Lsg des Polyvinyl-			
	Alkohol(co)polym. (D1)		12	
	(D2)			12
	SUMME	1000	1000	1000

1) Gehalt an Polyvinylalkohol(co)polymer (D) im Elektrottauchlackbad in ppm bezogen auf Masse Elektrottauchlackbad

15

Tab. 2:

Unpigmentierte Elektrottauchlacke (Klarlack) auf Basis der Bindemittel-Dispersion (A/B2)

20	Elektrottauchlack	Vergleichsversuch		
		V2	Beispiel 3	Beispiel 4
	Polyvinylalkohol-			
	(co)polymer 1)	0 ppm 1)	1500 ppm 1)	600 ppm 1)
	Gewichtsanteile			
25	(Teile)			
	Bindemittel-Disp.(A/B2)	498	498	498
	Deion. Wasser	502	462	462
	Lsg des Polyvinyl-			
	Alkohol(co)polym. (D1)		40	
30	(D2)			40

SUMME 1000 1000 1000

- 1) Gehalt an Polyvinylalkohol-Copolymer im Elektrottauchlackbad in ppm bezogen auf Masse Elektrottauchlackbad

5

Tab. 3:

Grau pigmentierte Elektrottauchlacke auf Basis der Bindemittel-Dispersion (A/B3) und der Pigmentpaste (P2)

	Elektrottauchlack	Vergleichsversuch		
		V3	Beispiel 5	Beispiel 6
	Polyvinylalkohol-Copolymer 1)	0 ppm 1)	600 ppm 1)	600 ppm 1)
15	Gewichtsanteile (Teile)			
	Bindemittel-Disp.(A/B3)	416	416	416
	Pigmentpaste (P2)	105	105	105
	Deion. Wasser	479	467	467
20	Lsg des Polyvinyl-Alkohol(co)polym. (D1)		12	
	(D2)			12
	SUMME	1000	1000	1000

25

- 1) Gehalt an Polyvinylalkohol(co)polymer (D) im Elektrottauchlackbad in ppm bezogen auf Masse Elektrottauchlackbad

30 7. Abscheidung erfindungsgemäßer Elektrottauchlacke

Nach 5 Tagen Alterung bei Raumtemperatur wird auf einer kathodisch geschalteten Stahlprüftafel mit 150 ohm Vorwiderstand abgeschieden.

5 Zu diesen Zweck wurden Stahlprüftafel und wassergespülte, zinkphosphatierte Stahlprüftafel der Fa. Chemetall 3) (Bo26 W OC) verwendet. Die Abscheidezeit beträgt 2 min bei einer Badtemperatur von 32°C. Die Abscheidespannung wurde so gewählt, daß eine Schichtdicke des eingebrannten Lackfilms von ca. 20 µm resultiert.

Der abgeschiedene Lackfilm wird mit deionisiertem Wasser abgespült und 20 min lang bei 180°C eingebrannt. Die so erhaltenen eingebrannten Lackfilme wurden geprüft.

Die Prüfergebnisse können den Tabellen 4 und 5 entnommen werden.

15 7.1 Ergebnis der Abscheidungen

Als Vergleichsbeispiele wurden kathodisch abscheidbare Elektrotauchlackbäder ohne Zusätze von Polyvinylalkohol(co)polymeren abgeschieden (siehe auch Pkt. 6., Tab. 1-3).

20 Die angegebenen Schichtdicken verstehen sich als Trockenfilmschichtdicken.

Tab. 4:

Prüfergebnisse von Elektrotauchlackbäder auf Basis der Bindemittel-Dispersionen (A/B1) und (A/b2)*) mit und ohne Pigmentpaste (P1)

25

*) Hinweis: (A/B2) entspricht (A/B1) mit einem Katalysatorzusatz von Bismutcarboxylat (s. Pkt. 3.2)

30

Elektrotauchlackbäder		Grau pigmentiert		Unpigmentiert (Klarlack)	
		V1	1 2	V2	3 4
Beispiele (s. Pkt. 6; Tab.1 u.2)	V1	1	2	V2	3 4

	Bindemittel-Dispersion	(A/B1)	dito	dito	(A/B2)*)	dito	dito
	Pigmentpaste	(P1)	dito	dito	-	-	-
	PVAI-CP -Lösung (1)	-	(D1)	(D2)	-	(D1)	(D2)
5	Geh. PVAI-Copolym. im Bad (2), ppm	0	600	600	0	2000	2000
	Abscheidung auf zinkphosphat. Stahlprüf. (3)						
	Schichtdicke, µm	20,7	20,9	20,2	20,6	19,2	19,3
	Spannung, V	300	310	300	320	320	320
	Elektrische Gütezahl (4) als Maß für die Kantenbedeckung, %	6	100	97	8	88	73
15	Verlauf (5)	2	3	3	2	2	3
	Korrosionsschutz nach 10 Zyklen Klimawechseltest (6)						
	Unterwanderung am Ritz, mm (7)	2,3	2,1	2,1	2,3	2,1	2,3
20	Flächenrost (8)	1	1	1	1	1	1
	Kantenrost (9)	3	1	1	4	1	2
	Korrosionsschutz nach Kantenbe- schichtungsprüfung der Ford-Prüf- methode BI 127-01 (10)						
25							
	Zahl der Rostpunkte auf einer Klingenscheide (10)	>80	19	21	>80	29	35
30	Ölspritzerverträglichkeit (11) nach BASF-Prüfmethode MEB0123A						

Verkraterte Fläche pro Gesamtfl:

in % (11) >80 ≤10 ≤10 >80 ≤10 ≤10

5 Tab. 5:

Prüfergebnisse von Elektrotauchlackbäder auf Basis der Bindemittel-Dispersion (A/B3) mit Pigmentpaste (P2)

Elektrotauchlackbäder		Grau pigmentiert		
5	Beispiele (s. Pkt. 6; Tab.3)	V3	5	6
	Bindemittel-Dispersion	(A/B3)	dito	dito
	Pigmentpaste	(P2)	dito	dito
	PVAI-CP-Lösung (1)	-	(D1)	(D2)
15	Gehalt PVAI-Copolym. im Bad (2) in ppm	0	600	600
Abscheidung auf zinkphosphatierten Stahlprüf Tafeln (3)				
20	Schichtdicke in µm	20,2	19,9	20,3
	Spannung in V	310	310	310
Elektrische Gütezahl (4) als Maß für die Kantenbedeckung in %		12	99	95
25	Verlauf (5)	2	3	3
Korrosionsschutz nach 10 Zyklen Klimawechseltest (6)				
	Unterwanderung am Ritz in mm (7)	2,6	2,4	2,4
30	Flächenrost (8)	1	1	1
	Kantenrost (9)	3	1	1

Korrosionsschutz nach Kantenbeschichtungsprüfung
der Ford-Prüfmethode BI 127-01 (10)

Zahl der Rostpunkte auf einer Klingenscheide (10) >80 22 24

5

Ölspritzerverträglichkeit (11) nach BASF-
Prüfmethode MEB0123A

Verkraterte Fläche pro Gesamtfläche in % (11) >80 ≤10 ≤10

(1)

PVAI-CP: Polyvinylalkohol -Copolymer

PVAI-CP-Lösung: Polyvinylalkohol -Copolymer -Lösung (Herstellung s.
Pkt.4)

15 (2)

PVAI-Copolymer (Polyvinylalkohol -Copolymer) :

Gehalt als Festkörper bezogen auf Elektrotauchlackbad in ppm (s. auch Pkt. 6,
Tab. 1 und 2).

(3)

2 min Abscheidung bei 32°C auf Bo26 W60 OC Stahlprüftafel
(wassergespülte, zinkphosphatierten Stahlprüftafel; Wasserspülung pH=6,0 ;
Fa. Chemetall)

20

(4)

Diese Zahl wird ermittelt, indem eine Spannung von 50 – 1.000V an die
beschichtete Kante gelegt und die Isolierwirkung gegen Durchschlag bestimmt
wird. Als Prüftafeln werden wiederum wassergespülte, zinkphosphatierten
Stahlprüftafel (3) eingesetzt und an der 90°-Kante gemessen. Je höher die
elektrische Gütezahl ist (max. 100), desto höher ist die Isolierwirkung. Je höher
die Isolierwirkung ist desto besser ist die Kante mit einem
Elektrotauchlackfilm beschichtet.

25

30

(5)

1 = bester Wert; 5 = schlechtester Wert

(6) 10 Zyklen Klimawechseltest nach VDA:

(7) Unterwanderung [mm] = (Gesamtunterwanderung [mm] - Ritzstärke [mm]) : 2

5

(8) 0 = bester Wert; 5 = schlechtester Wert

(9) 0 = bester Wert; 5 = schlechtester Wert

(10) Beschichtete, phosphatierte Messerklinge mit einer speziellen 38° - Schneidengeometrie (Embee-Klinge No. 172; Fa. Embee Corp., USA) werden einem 168-stündigem Salzsprühtest (Ford-Prüfmethode BI 103-01) unterzogen, wobei nach dem Test die Zahl der auftretenden Rostpunkte auf der Messerscheide beurteilt werden. Je geringer die Zahl der Rostpunkte ist, um so besser ist der Kantenschutz.

15

(11) Testmethode bezüglich Ölspritzerverträglichkeit MEB0123A der BASF Coatings AG; Prüföl: Anticorit® RP 4107S (Fa. Fuchs Mineralölwerke GmbH/ Deutschland): Untersucht wird die Ölspritzerverträglichkeit eines Elektrotacklackmaterials nach Kontamination mit einem Kraterverursachenden Prüföl während des Einbrennens. Bewertet wird der prozentuale Anteil der verkraterten Fläche. Je geringer diese Fläche ist, um so besser ist die Ölspritzerverträglichkeit des Materials. Dazu werden beschichtete Probebleche mit nicht-eingebrannten, luftgetrockneten Elektrotacklackfilmen 15 min in Anwesenheit einer Prüföl-Wasser-Mischung bei 180°C eingebrannt. Dabei ist die Anordnung so gewählt, daß das Prüföl während des Einbrennens definiert auf das Probenblech versprüht. Durch dieses Verfahren entstehen im eingebrannten Lack Krater, wobei die prozentual betroffene Fläche bezogen auf die Gesamtfläche als Maß für die Ölspritzerverträglichkeit dient. Zur Auswertung wird innerhalb eines Gitternetzes definierter Gitterabstände der Anteil der verkraterten und nicht verkraterten Flächeneinheiten ermittelt. Sind

20

25

30

09.06.1999

beispielsweise max. 10% der Gesamtfläche verkratert, wird das Ergebnis mit < 10% bewertet. Die Abstufungen lauten: kleiner/gleich 10%, 11-20%, 21-40%, 41-80%, größer 80%.

Patentansprüche:

1. Verwendung eines wasserlöslichen Polyvinylalkohol(co)polymers oder einer Mischung von Polyvinylalkohol(co)polymeren als Additiv in wäßrigen Elektrotauchlackbädern.

5

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Polyvinylalkohol(co)polymer ein Copolymer aus Vinylalkohol und ethylenisch ungesättigten Monomeren, vorzugsweise einem ethylenisch ungesättigten Monomer oder mehreren ethylenisch ungesättigten Monomeren, insbesondere Vinylacetat, Vinylacetal, Ethylen und/oder Propylen.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Polyvinylalkohol(co)polymer einen Vinylalkohol-Anteil von 50 bis 99,9, vorzugsweise 60 bis 99,9, besonders bevorzugt 70 bis 99 und insbesondere 80 bis 99 Mol-%, aufweist.

15

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die gewichtsmittlere Molekularmasse des Polyvinylalkohol(co)polymeren 10. 000 bis 500.000, vorzugsweise 15.000 bis 320000 und insbesondere 20.000 bis 300.000 Dalton, beträgt.

20

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Anteil an Polyvinylalkohol(co)polymer in dem Elektrotauchlackbad 2 bis 10.000 ppm, vorzugsweise 20 bis 5000 ppm und insbesondere 300 bis 1500 ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Elektrotauchbades, beträgt.

25

6. Wäßriges Elektrotauchlackbad enthaltend

30

- (A) ein kathodisch oder anodisch abscheidbares Bindemittel,
(B) optional ein Vernetzungsmittel,

(C) optional lackübliche Zusatzstoffe sowie

(D) ein gelöstes Polyvinylalkohol(co)polymer gemäß einem der Ansprüche 2 bis 5.

5 7. Verfahren zum Lackieren elektrisch leitfähiger Substrate, bei dem

- (1) das elektrisch leitfähige Substrat in ein Elektrotauchlackbad gemäß Anspruch 6 getaucht wird,
- (2) das Substrat als Kathode oder Anode geschaltet wird,
- (3) durch Gleichstrom ein Film auf dem Substrat abgeschieden wird,
- (4) das lackierte Substrat aus dem Elektrotauchlackbad entfernt wird,
- (5) der abgeschiedene Lackfilm eingebrannt wird und,
- (6) optional, anschließend an die Stufe (5) ein Füller und/oder ein Steinschlagschutzlack und ein Unidecklack oder alternativ ein Basislack und Klarlack appliziert und eingebrannt werden, wobei der Basislack und der Klarlack insbesondere nach dem Naß-in-naß-Verfahren appliziert und eingebrannt werden.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines wasserlöslichen Polyvinylalkohol(co)polymers oder einer Mischung von Polyvinylalkohol(co)polymeren als Additiv in wäßrigen
5 Elektrotauchlackbädern, Elektrotauchlackbäder mit einem Polyvinylalkohol(co)polymer sowie ein Verfahren zur Beschichtung eines elektrisch leitfähigen Substrats.